

Herstellung von Polyoxymethylen und dafür geeignete Katalysatoren

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen durch Inkontaktbringen einer Formaldehydquelle mit einem Katalysator und einen dafür geeigneten Katalysator.

10

Das bei der Homopolymerisation von Formaldehyd entstehende Polyoxymethylen ist ein Polymer mit wiederkehrenden CH_2O -Einheiten.

Bei der Copolymerisation von Formaldehyd mit cyclischen Ethern oder Formalen sind die CH_2O -Ketten durch Einheiten unterbrochen,

15 die aus den cyclischen Ethern bzw. Formalen stammen. Die Bezeichnung Polyoxymethylen wird im Folgenden sowohl für das Homo- als auch für das Copolymer verwendet.

Polyoxymethylen und Verfahren zu dessen Herstellung durch Homo-
20 oder Copolymerisation von Formaldehyd unter Verwendung von Metallkomplexen als Katalysatoren sind bekannt. So beschreibt die WO 94/09055 die Polymerisation von cyclischen Ethern, wie Trioxan, in Anwesenheit eines Katalysators der allgemeinen Formel MZ_2Q_t , wobei M für ein Metall steht, mindestens ein Z für ein per-
25 fluoriertes Alkylsulfonat steht und die gegebenenfalls noch vorhandenen weiteren Z für Oxo oder für ein monovalentes Monoanion stehen, Q für einen neutralen Liganden, s für 2 bis 5 und t für 0 bis 6 steht. Konkret ist die Polymerisation von Trioxan in Anwesenheit von Ytterbiumtriflat beschrieben. Nachteilig sind dabei
30 die unbefriedigenden Ausbeuten auch bei langen Reaktionsdauern.

Die US 3,457,227 beschreibt die Trioxan-Homopolymerisation bzw. -Copolymerisation mit cyclischen Ethern unter Verwendung von Molybdändioxoacetylacetonat als Katalysator. Von Nachteil dabei
35 ist, dass der Katalysator leicht durch Verunreinigungen oder Wasserspuren im Trioxan deaktiviert wird. Das eingesetzte Trioxan muss daher sehr rein sein.

Die DE 2 226 620 beschreibt die Polymerisation von Formaldehyd
40 mit einem Kupfer-Acetylacetonatkomplex. Auch hier muß praktisch wasserfreies Formaldehyd verwendet werden.

Die US 3,305,529 beschreibt die Homo- und Copolymerisation von Formaldehyd in Anwesenheit von Metaldiketonaten. Die erzielten Ausbeuten sind für ein technisches Verfahren jedoch unbefriedigend.

5

Die BE 727 000 beschreibt die Homopolymerisation von Formaldehyd oder Trioxan bzw. die Copolymerisation mit cyclischen Formalen mit einem Katalysator, der Titanylacetylacetonat und Eisen(II)- und/oder Eisen(III)-Acetylacetonat umfasst. Auch hier sollen die

10 verwendeten Monomere im Wesentlichen wasserfrei sein.

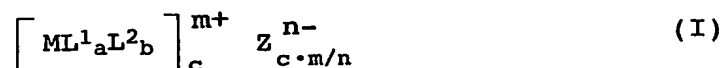
Die bekannten Verfahren weisen lange Induktionszeiten auf, insbesondere, wenn die Formaldehydquelle nicht hochrein ist. Dies kann sogar zum völligen Ausbleiben der Polymerisation führen. Die Induktionszeit ist die Zeit, die vom Mischen der Formaldehydquelle mit dem Katalysator bis zum "Anspringen" der Polymerisation vergeht. Eine lange Induktionszeit bedeutet lange Verweilzeiten der Reaktanden im Reaktor, was unwirtschaftlich ist.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein Verfahren mit niedriger Induktionszeit bereitzustellen, das vorzugsweise gegenüber Verunreinigungen und Wasserspuren in der Formaldehydquelle tolerant ist. Insbesondere sollte der im Verfahren verwendete Katalysator leicht und ohne wesentlichen Aktivitätsverlust rezy-

25 klierbar sein.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen durch Inkontaktbringen einer Formaldehydquelle mit einem Katalysator der Formel I

30



35 worin

M für ein Metall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente steht;

40 L¹ für einen Liganden mit wenigstens einem π -Elektronenpaar steht;

L² für Tetrahydrofuran oder einen durch Tetrahydrofuran verdrängbaren Liganden steht;

45

Z für ein Anion steht;

3

- a für 1 oder 2 steht;
- b für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht;
- 5 c für 1 oder 2 steht; und
- m und n für ganze Zahlen von 1 bis 4 stehen.

In Formel I steht M bevorzugt für Co, Rh, Ir, Ni, Pd oder Pt. Be-
10 sonders bevorzugt steht M für Ir(III) oder Pt(II).

L¹ steht für einen Liganden, der über wenigstens ein zur Komple-
xierung fähiges π -Elektronenpaar, vorzugsweise über wenigstens
zwei zur Komplexierung fähige π -Elektronenpaare, verfügt. Dieser
15 kann geladen oder ungeladen sein. Bei den π -Elektronenpaaren kann
es sich um den π -Anteil einer Element-Element-Doppelbindung, vor-
zugsweise einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, oder um
ein freies Elektronenpaar handeln, das mit wenigstens einer Ele-
ment-Element-Doppelbindung konjugiert ist, z.B. allylständig zu
20 einer solchen Doppelbindung angeordnet ist, und vorzugsweise auf
einem Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Zu den geeigneten Liganden
L¹ zählen Olefine, wie konjugierte oder nicht konjugierte, cycli-
sche oder offenkettige Diene, z.B. Butadien, Cyclopentadien, Cy-
cloheptadien oder Cyclooctadien, Triene und Tetraene, aromatische
25 Verbindungen wie Benzol und und cyclisch konjugierte Carbanionen
oder Carbokationen mit aromatischem Charakter, d.h. solche, die 6
 π -Elektronen entlang eines cyclisch konjugierten Systems aufwei-
sen, wie das Cyclobutendianion, das Cyclopentadienylanion oder
das Cycloheptatrienylkation, sowie das Allylanion.

30

Die genannten Olefine, aromatischen Verbindungen (einschließlich
der Verbindungen mit aromatischem Charakter) bzw. das Allylanion
können an einem, mehreren oder allen ihrer Kohlenstoffatome Sub-
stituenten tragen, wie insbesondere Alkyl, Alkenyl, Aryl, Hete-
35 roaryl, Aralkyl, COOR², COR², CN oder NO₂ wobei R² für H, Alkyl,
Aryl oder Aralkyl steht.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung umfasst der Ausdruck "Alkyl"
lineare, verzweigte und cyclische Alkylgruppen. Vorzugsweise han-
40 delt es sich dabei um C₁-C₂₀-Alkyl-, insbesondere C₁-C₆-Alkylgrup-
pen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, Iso-
butyl, tert-Butyl, n-Pentyl und n-Hexyl oder um C₃-C₈-Cycloalkyl,
wie Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

45

Aryl steht vorzugsweise für C₆-C₁₄-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenantrenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl. Die Arylreste können bis zu drei C₁-C₄-Alkylreste tragen.

5 Heteroaryl steht vorzugsweise für den Rest eines 5- oder 6-gliedrigen Heteroaromaten mit 1 bis 5 unter N, O und S ausgewählten Heteroatomen, wie Pyrrol, Furan, Thiophen, Pyrazol, Oxazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin oder Pyrazin. Die Heteroarylreste können ein- oder zweifach benzanelliert sein.

10

Aralkyl steht vorzugsweise für C₇-C₂₀-Aralkyl, wie Benzyl oder Phenylethyl.

Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst lineare, verzweigte und cyclische Alkenylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um C₂-C₂₀-Alkenylgruppen, insbesondere um C₂-C₆-Alkenylgruppen, wie Ethenyl, Propenyl, Isopropenyl, n-Butenyl, Isobutenyl, n-Pentenyl und n-Hexenyl oder um C₅-C₈-Cycloalkenyl, wie Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cycloheptenyl oder Cyclooctenyl.

20

Bevorzugte Liganden L¹ sind cyclische Diene, die wie angegeben substituiert sein können, wovon Cyclooctadien besonders bevorzugt ist, und Cyclopentadienylanionen der Formel C₅H_(5-u)R¹_u, worin u für eine ganze Zahl von 0 bis 5 und R¹ jeweils unabhängig für einen der oben angegebenen Substituenten steht. Ein besonders geeignetes Cyclopentadienylanion ist das Pentamethylcyclopentadienylanion.

25

Die Liganden L² stehen für Tetrahydrofuran (THF) oder für einen Liganden, der aufgrund der höheren Affinität von THF zum Zentralatom durch THF aus der Koordinationssphäre eines Komplexes verdrängbar ist. Die Verdrängbarkeit eines Liganden durch einen anderen korreliert im Allgemeinen mit deren Stellung in der spektrochemischen Reihe der Liganden, so dass als Ligand L² solche geeignet sind, die zu einer geringeren Ligandenfeldaufspaltung führen als THF. Ein Ligand wird dann als durch THF verdrängbar betrachtet, wenn er aus einem Komplex durch Erwärmen des Komplexes in THF zum Sieden durch THF verdrängt wird. Ein geeignetes Modellsystem, an dem die Verdrängbarkeit eines Liganden durch THF studiert werden kann, ist Dichlorohexakis(ethanol)nickel(II). Dieses wird zunächst durch Umsetzung mit dem zu testenden Liganden in einen Komplex überführt, der wenigstens ein Molekül dieses Liganden koordinativ gebunden enthält. Hierzu ist es in der Regel ausreichend, das Dichlorohexakis(ethanol)nickel(II) mit einem Überschuss des zu testenden Liganden in Ethanol bei Raumtemperatur zu rühren. Anschließend kann der erhaltene Komplex isoliert und wie beschrieben in THF zum Sieden erwärmt werden. Ein Ligand

30

35

40

45

wird als durch THF verdrängbar angesehen, wenn aus einem Komplex, der mehrere Moleküle eines Liganden enthält, zumindest ein Molekül durch THF verdrängt wird. Die Liganden L^2 sind vorzugsweise neutral. Wenn in dem erfindungsgemäß eingesetzten Katalysator c für 1 steht, ist b vorzugsweise von 0 verschieden.

Bevorzugt ist L^2 ausgewählt unter Nitrilen, CO, Alkenen, durch THF verdrängbaren Aminen, durch THF verdrängbaren Ethern, Carbonsäureestern, cyclischen Kohlensäureestern, Epoxiden, Halbacetalen, Acetalen und Nitroverbindungen.

Der Ausdruck "Nitril" umfasst insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel R^3CN , worin R^3 für gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste steht. Besonders bevorzugt steht für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl. Geeignete Nitrile sind z.B. Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril.

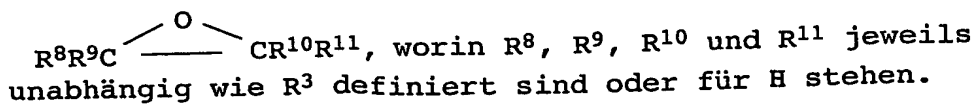
Durch THF verdrängbare Amine sind insbesondere aromatische Amine und Amine mit sterisch abgeschirmtem Stickstoffatom. Geeignete Amine sind z.B. Diisopropylamin, N,N-Dimethylanilin und Diphenylamin.

Durch THF verdrängbare Ether sind insbesondere sowohl offenkettige Ether mit elektronenziehenden und/oder sterisch anspruchsvollen Resten als auch cyclische Ether. Zu den bevorzugten offenkettigen Ethern zählen Diphenylether und Methyl-tert-butylether. Bevorzugte cyclische Ether sind Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan.

Carbonsäureester umfassen insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel R^4COOR^5 , wobei R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander wie R^3 definiert sind. R^4 kann auch für H stehen. R^4 und R^5 können auch eine verbrückende Einheit bilden. Vorzugsweise stehen R^4 und R^5 jeweils unabhängig für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl oder Phenyl. Geeignete Carbonsäureester sind beispielsweise Methylacetat und Ethylacetat.

Cyclische Kohlensäureester umfassen insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel R^6OCOOR^7 , wobei R^6 und R^7 gemeinsam eine C_2-C_4 -Alkylenbrücke bilden, die teilweise oder vollständig halogeniert sein oder einen bis vier Alkylreste tragen kann. Geeignete cyclische Kohlensäureester sind z.B. Ethylencarbonat und Propylencarbonat.

Epoxide umfassen insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel



Geeignete Epoxide sind beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid.

- 5 Halb- bzw. Vollacetale umfassen insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel $R^{12}OCR^{13}R^{14}OH$ bzw. $R^{12}OCR^{13}R^{14}OR^{15}$, worin R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} jeweils unabhängig wie R^3 definiert sind, wobei R^{13} und R^{14} auch für H stehen oder gemeinsam eine C₂-C₇-Alkylenbrücke bilden können und R^{12} und R^{15} auch eine C₂-C₄-Alkylenbrücke bilden können, die durch ein oder zwei Sauerstoffatome unterbrochen sein kann. Geeignete Acetale sind z.B. Trioxan, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxetan oder Cyclopentanondimethylacetal.

- Nitroverbindungen umfassen Verbindungen der allgemeinen Formel $R^{16}NO_2$, wobei R^{16} wie R^3 definiert ist. Geeignete Nitroverbindungen sind beispielsweise Nitromethan und Nitrobenzol.

Besonders bevorzugt sind die Liganden L^2 ausgewählt unter THF und CO.

20

Z steht für ein oder mehrere Anionen, die gleich oder verschieden sein können. Vorzugsweise steht Z für Anionen, die sich von einer Brönsted-Säure ableiten, deren pK_s-Wert kleiner als der der Essigsäure ist oder für sogenannte nicht koordinierende Anionen.

- 25 Der Begriff "nicht koordinierendes Anion" ist dem Fachmann bekannt. Es handelt sich um solche Anionen, bei denen die Ladung über mehrere Atome effektiv verteilt ist, so dass keine punktzentrierten Ladungen vorliegen. Besonders bevorzugt steht Z für ein Halogenid, insbesondere Chlorid, Sulfonat der allgemeinen Formel

- 30 $ROSO_2^-$, wobei R für Alkyl, teilweise oder vollständig halogeniertes Alkyl oder Aryl steht, wie Trifluormethansulfonat, Benzolsulfonat oder p-Toluolsulfonat, Carboxylat der allgemeinen Formel $R'COO^-$, worin R' wie R definiert ist und besonders bevorzugt für vollständig halogeniertes Alkyl, insbesondere für perfluoriertes

- 35 Alkyl, steht, wie Trifluoracetat, komplexes Borat, wie Tetrafluoroborat oder Tetraphenylborat, komplexes Phosphat, wie Hexafluorophosphat, komplexes Arsenat, wie Hexafluoroarsenat, oder komplexes Antimonat, wie Hexafluoro- oder Hexachloroantimonat, unter der Maßgabe, dass nicht alle Reste Z für Halogenid stehen dürfen.

- 40 Insbesondere steht wenigstens ein Rest Z für Perfluoralkylsulfonat wie Trifluormethansulfonat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat oder Hexafluoroantimonat.

- b steht für eine ganze Zahl von 0 bis 4 und hängt von der maximal
45 möglichen Koordinationszahl des Zentralmetalls ab.

c steht für 1 oder 2, d.h. der Komplex I kann sowohl einkernig als auch zweikernig sein. Die beiden Metallzentren sind in einem zweikernigen Komplex über wenigstens eine, vorzugsweise über wenigstens zwei Verbrückungen, die von L^2 und/oder Z gebildet werden, verbrückt.

m steht für eine ganze Zahl von 1 bis 4 und ergibt sich aus der Summe der Oxidationszahl von M und der Ladungen der Liganden L^1 und L^2 . n steht für die Ladung des Anions Z.

10

Bevorzugte Katalysatoren sind

$[Pd(II)(cod)(THF)_x](SbF_6)_2$,

$[Pd(II)(cod)(CH_3CN)_x](PF_6)_2$ und

$[Ir(III)Cp^*Cl_2Ir(III)Cp^*Cl]CF_3SO_3$

15

wobei

cod für Cyclooctadien,

THF für Tetrahydrofuran,

Cp^* für Pentamethylcyclopentadienyl und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht.

20

Der Katalysator I wird vorzugsweise in einer Menge von 1 ppm bis 1 Mol-%, besonders bevorzugt von 5 bis 1000 ppm und insbesondere von 50 bis 500 ppm, bezogen auf die Formaldehydquelle, eingesetzt.

25

Der Katalysator I wird vorzugsweise vor der Verwendung bei der Polymerisation hergestellt. Die Herstellung erfolgt nach üblichen Verfahren zur Herstellung von derartigen Metallkomplexen und ist dem Fachmann geläufig.

30

Als Formaldehydquelle wird vorzugsweise Formaldehyd, Trioxan, Tetraoxan oder Paraformaldehyd oder Gemische davon und besonders bevorzugt Formaldehyd oder Trioxan oder Gemische davon eingesetzt. Trioxan, das cyclische Trimer des Formaldehyds, und Paraformaldehyd, ein Oligomer mit 2 bis 100 Formaldehydeinheiten, werden entweder vor dem Einsetzen in die Polymerisationsreaktion depolymerisiert oder vorzugsweise als solche eingesetzt und im Laufe der Reaktion gespalten.

35

Die Formaldehydquelle weist vorzugsweise einen Reinheitsgrad von wenigstens 95 %, besonders bevorzugt von wenigstens 99 % auf. Insbesondere enthält die Formaldehydquelle maximal 0,002 Gew.-% Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, wie Wasser, Methanol oder Ameisensäure, bezogen auf das Gewicht der Formaldehydquelle. Das erfindungsgemäße Verfahren toleriert jedoch auch Formaldehydquellen mit einem gerin-

45

geren Reinheitsgrad und einem höheren Gehalt an Verbindungen mit aktivem Wasserstoff.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann als Lösungs-, Suspensions-,
5 Gasphasen- oder Massepolymerisation erfolgen.

Bei der Polymerisation in Lösung oder in Suspension wählt man günstigerweise ein im Wesentlichen wasserfreies aprotisches organisches Reaktionsmedium, das unter den Reaktionsbedingungen flüsig ist und weder mit dem Katalysator noch mit der Formaldehydquelle reagiert. Bei der Polymerisation in Lösung soll das Lösungsmittel geeigneterweise außerdem den Katalysator und die Formaldehydquelle lösen und vorzugsweise das gebildete Polyoxymethylen nicht oder nur schlecht lösen. Bei der Suspensionspolymerisation ist auch die Formaldehydquelle nicht im Lösungsmittel löslich, wobei man gegebenenfalls Dispergierhilfsmittel verwendet, um eine bessere Verteilung der Formaldehydquelle im Reaktionsmedium zu erreichen. Vorzugsweise ist das Lösungsmittel ausgewählt unter gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die teilweise oder vollständig halogeniert sein können, gegebenenfalls substituierten Alicyclen, gegebenenfalls substituierten kondensierten Alicyclen, gegebenenfalls substituierten Aromaten, acyclischen und cyclischen Ethern, Polyetherpolyolen und anderen polar-aprotischen Lösungsmitteln wie Sulfoxiden und Carbonsäurederivaten.

Geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Propan, n-Butan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan und n-Decan oder Gemische davon. Geeignete halogenierte Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan oder Trichlorethan. Zu den geeigneten Aromaten zählen Benzol, Toluol, die Xylole, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol und Biphenyl. Geeignete Alicyclen umfassen Cyclopentan, Cyclohexan, Tetralin und Decahydronaphthalin. Geeignete acyclische Ether sind beispielsweise Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Butylmethylether; geeignete cyclische Ether umfassen Tetrahydrofuran und Dioxan. Zu den geeigneten Polyetherpolyolen zählen z.B. Dimethoxyethan und Diethylenglycol. Ein geeignetes Sulfoxid ist beispielsweise Dimethylsulfoxid. Zu den geeigneten Carbonsäurederivaten zählen Dimethylformamid, Ethylacetat, Acetonitril, Acrylsäureester und Ethylencarbonat.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind bei der Lösungspolymerisation unter folgenden ausgewählt: n-Hexan, Cyclohexan, Methylenchlorid, Chloroform, Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan, Benzol, Toluol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Geeignet sind auch alle Gemische

davon. Insbesondere verwendet man 1,2-Dichloethan oder 1,2-Dichlorethan im Gemisch mit Hexan, Cyclohexan oder Benzol.

Bei der Lösungspolymerisation wird die Formaldehydquelle vorzugsweise in einer Konzentration von 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, eingesetzt. Die Polymerisation in Lösung kann auch als sogenannte Einblaspolymerisation erfolgen. Dabei wird die Formaldehydquelle, insbesondere Formaldehydgas, kontinuierlich in eine Lösung, die den Katalysator enthält, eingeblasen.

Geeignete Reaktionsmedien für die heterogene Suspensionspolymerisation umfassen vorzugsweise geradkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Die Polymerisation kann auch in Masse durchgeführt werden, wenn als Formaldehydquelle Trioxan verwendet wird. Trioxan wird dabei als Schmelze eingesetzt; Reaktionstemperatur und Reaktionsdruck werden entsprechend eingestellt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist die Reihenfolge, in der die Formaldehydquelle und der Katalysator I der Reaktionszone zugeführt werden, nicht entscheidend wichtig. Bevorzugt wird jedoch die Formaldehydquelle vorgelegt und der Katalysator hinzugefügt.

Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von -40 bis 150 °C, besonders bevorzugt von 0 bis 150 °C. Die Lösungspolymerisation und die Suspensionspolymerisation erfolgen insbesondere bei 20 bis 100 °C und speziell bei 30 bis 90 °C. Die Massopolymerisation erfolgt vorzugsweise bei einer solchen Temperatur, dass die Formaldehydquelle, speziell Trioxan, und das Polymerisat in geschmolzener Form vorliegen. Insbesondere beträgt die Temperatur in Abhängigkeit vom Druck 60 bis 120°C, speziell 60 bis 100°C.

Der Reaktionsdruck beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 bar, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 bar und insbesondere 1 bis 5 bar.

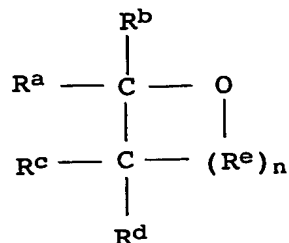
Geeignete Reaktionsapparate sind die dem Fachmann für die jeweiligen Polymerisationsarten bzw. Polymerisationsbedingungen als geeignet bekannten Reaktoren.

Die obigen Ausführungen gelten sowohl für die Homopolymerisation der Formaldehydquelle als auch für die Copolymerisation der Formaldehydquelle mit cyclischen Ethern oder Formalen, die nachfolgend auch als Co-Monomere bezeichnet werden.

Homopolymeres Polyoxymethylen wird thermisch relativ leicht abgebaut, d.h. zu oligomerem oder monomerem Formaldehyd depolymerisiert. Dies wird auf die Anwesenheit von Halbacetalfunktionen an den Kettenenden des Polyoxymethylens zurückgeführt. Durch Copolymerisation von Formaldehyd mit Comonomeren, wie cyclischen Ethern und/oder Formalen, kann das gebildete Polyoxymethylen stabilisiert werden. Diese Comonomere werden in die Polyoxymethylenkette eingebaut. Bei thermischer Belastung des Polymeren wird die Polyoxymethylenkette solange abgebaut, bis das Kettenende durch eines der oben genannten Comonomere gebildet wird. Diese sind thermisch wesentlich schlechter abbaubar, sodass die Depolymerisation zum Stillstand kommt und das Polymer stabilisiert ist. Geeignete derartige Comonomere sind cyclische Ether, insbesondere solche der Formel

15

20



wobei R^a , R^b , R^c und R^d unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für eine gegebenenfalls halogenierte C_1 - C_4 -Alkylgruppe stehen, R^e für eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, eine C_1 - C_4 -Alkyl- oder C_1 - C_4 -Haloalkyl-substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxy-methylengruppe steht und n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht.

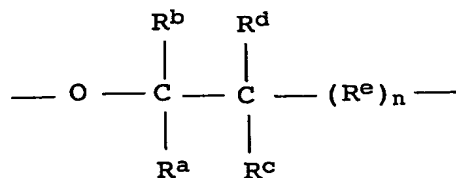
30

Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- und Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

35

Durch ihre Mitverwendung werden neben den aus der Formaldehydquelle stammenden $-\text{CH}_2\text{O}-$ -Wiederholungseinheiten solche der Formel

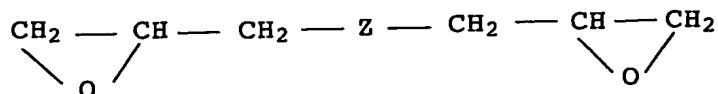
40



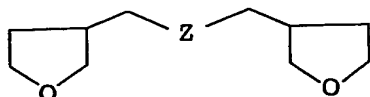
45

in die erhaltenen Polyoxymethylencopolymere eingebaut.

Wahlweise kann neben einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether ein drittes Monomer, vorzugsweise eine bifunktionelle Verbindung der Formel



10 und/oder



15

wobei Z eine chemische Bindung, -O-, -ORO- (R= C₁-C₈-Alkylen oder C₂-C₈-Cycloalkylen) ist, mitverwendet werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2:1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, nur um einige Beispiele zu nennen.

Besonders bevorzugt verwendet man als Comonomere Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Tetrahydrofuran, 1,3-Dioxan, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan, insbesondere 1,3-Dioxepan.

30

Die Comonomere werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das in der Formaldehydquelle enthaltene Formaldehyd, eingesetzt.

35

Die Comonomere können entweder gemeinsam mit der Formaldehydquelle vorgelegt werden oder gemeinsam mit der Formaldehydquelle zu dem vorgelegten Katalysator zugegeben werden. Alternativ können sie dem Reaktionsgemisch aus Formaldehydquelle und Katalysator hinzugefügt werden.

40

Verwendet man als Comonomere cyclische Ether, so besteht die Gefahr, dass diese, insbesondere wenn sie vor der Verwendung längere Zeit gelagert wurden, Peroxide enthalten. Peroxide verlängern zum einen die Induktionszeit der Polymerisation und verringern zum anderen aufgrund ihrer oxidativen Wirkung die thermische Stabilität des gebildeten Polyoxymethylens. Aus diesem Grund

setzt man vorzugsweise cyclische Ether ein, die weniger als 0,0015 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,0005 Gew.-% Peroxide, angegeben als Wasserstoffperoxid und bezogen auf die Menge des eingesetzten cyclischen Ethers, enthalten.

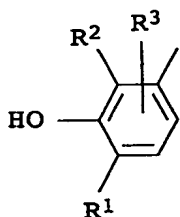
5

Um den oxidativen Abbau der erhaltenen Polyoxymethylene zu verhindern, setzt man diesen vorzugsweise sterisch gehinderte Phenole als Antioxidationsmittel zu. Als sterisch gehinderte Phenole eignen sich prinzipiell alle Verbindungen mit phenolischer Struktur, die am phenolischen Ring mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe aufweisen.

10

Vorzugsweise kommen z.B. Verbindungen der Formel

15



20

in Betracht, in der R¹ und R² für eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Triazolgruppe, wobei die Reste R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und R³ für eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine substituierte Aminogruppe stehen.

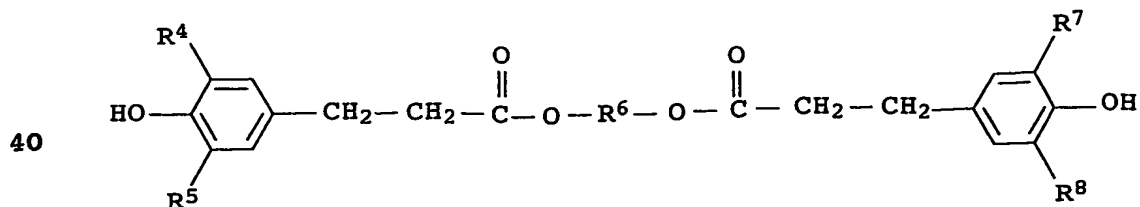
25

Antioxidantien der genannten Art werden beispielsweise in der DE-A 27 02 661 (US-A 4,360,617) beschrieben.

30 Eine weitere Gruppe bevorzugter sterisch gehinderter Phenole leiten sich von substituierten Benzolcarbonsäuren ab, insbesondere von substituierten Benzolpropionsäuren.

Besonders bevorzugte Verbindungen aus dieser Klasse sind Verbindungen der Formel

35



40

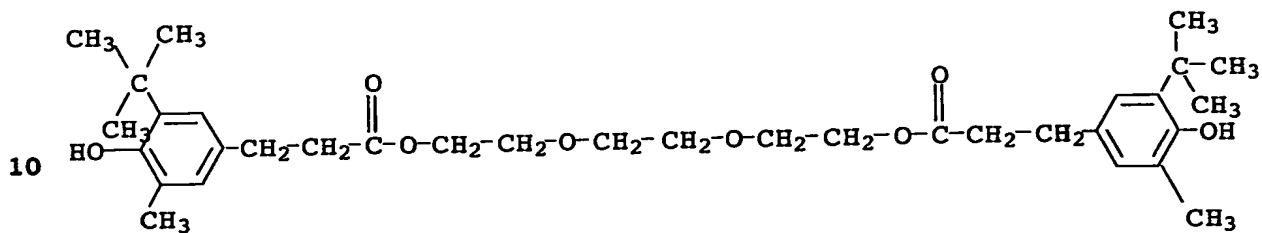
wobei R⁴, R⁵, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkylgruppen darstellen, die ihrerseits substituiert sein können (mindestens eine davon ist eine sterisch anspruchsvolle Gruppe) und R⁶ einen

45

zweiwertigen aliphatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, der in der Hauptkette auch C-O-Bindungen aufweisen kann.

Bevorzugte Verbindungen, die dieser Form entsprechen, sind

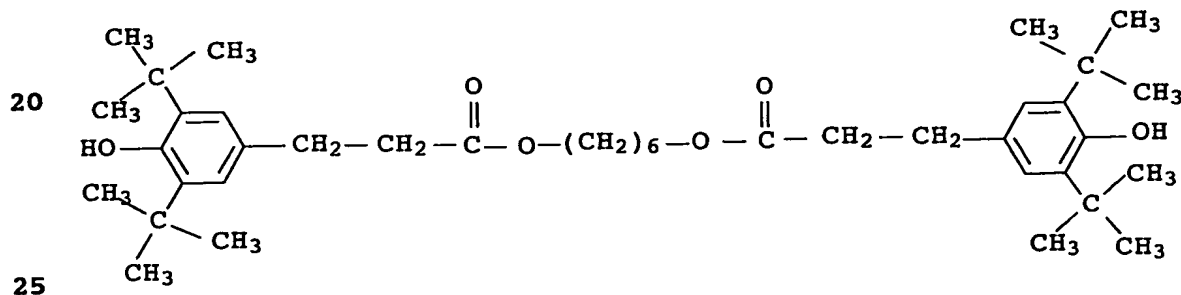
5



(Irganox® 245 der Firma Ciba-Geigy)

15

und



(Irganox® 259 der Firma Ciba-Geigy)

Beispielhaft genannt seien insgesamt als sterisch gehinderte Phenole:

2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol), 1,6-Hexandiol-bis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox® 259), Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] und das vorstehend beschriebene Irganox® 245

Als besonders wirksam und daher vorzugsweise verwendet, haben sich die folgenden Verbindungen erwiesen, 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol), 1,6-Hexandiol-bis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox® 259), Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Distearyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, 2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo-[2.2.2]oct-4-yl-methyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxycinnamat, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-3,5-distearyl-thiotriazylamin, 2-(2'-Hydroxy-3'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxymethylphenol, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-

tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-dimethylamin und N,N'-Hexamethylen-bis-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid.

5

Die sterisch gehinderten Phenole, die einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden können, können entweder dem Monomerengemisch oder dem fertigen Polymerisat zugesetzt werden. Im letzteren Fall wird das Polymerisat gegebenenfalls aufgeschmolzen, um eine bes-

10 sere Dispersion des Antioxydationsmittels zu erzielen.

Die Antioxydationsmittel werden vorzugsweise in einer Menge von bis zu 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,001 bis 2 Gew.-%, insbesondere von 0,005 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des

15 eingesetzten Monomerengemischs bzw. des erhaltenen Polymerisats, eingesetzt.

Eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung des durch Homopolymerisation einer Formaldehydquelle gebildeten Polyoxymethylens ist

20 das "Verschließen" der halbacetalischen Endgruppen, d.h. deren Umsetzung zu Funktionalitäten, die thermisch nicht leicht abgebaut werden. Hierzu wird das Polyoxymethylen beispielsweise mit Carbonsäuren, Carbonsäurehalogeniden, Carbonsäureanhydriden, Carbonaten oder Halbacetalen umgesetzt oder cyanethyliert.

25

Bei dieser Variante erfolgt die Polyoxymethylen-Stabilisierung in einem sich der Polymerisation anschließenden, separaten Schritt. Die Stabilisierung des Polyoxymethylens durch Copolymerisation mit den Comonomeren, die keinen separaten Schritt erfordert, ist

30 daher bevorzugt.

Nach Beendigung der Polymerisationsreaktion wird der Katalysator vorzugsweise mit einem Desaktivierungsmittel versetzt. Geeignete Desaktivierungsmittel umfassen Ammoniak, aliphatische und aromatische Amine, Alkohole, basische Salze, wie Alkali- und Erdalkali-

35 hydroxide und -carbonate oder Borax und auch Wasser. Anschließend wird der desaktivierte Katalysator und das Desaktivierungsmittel vorzugsweise durch Auswaschen mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton oder Methylenchlorid, vom Polymerisat getrennt. Da aber der Katalysator I auch in sehr geringen Mengen verwendet werden kann, kann auf die Nachbehandlung des Polyoxymethylens zur Entfernung des Katalysators gegebenenfalls auch verzichtet werden.

45 Nach Beendigung der Polymerisationsreaktion kann überschüssiges Monomer, das noch in der Reaktionszone vorhanden ist, beispielsweise destillativ, durch Ausblasen mit einem Gasstrom, z.B. Luft

oder Stickstoff, durch Entgasen, durch Lösungsmittlextraktion oder durch Waschen mit einem wässrigen Gemisch, oder mit einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton, entfernt werden.

- 5 Die Gewinnung des Polyoxymethylens erfolgt in der Regel durch Entfernen des Lösungsmittels bzw. bei der Massepolymerisation durch Abkühlen und gegebenenfalls Granulieren der Schmelze. Eine bevorzugte Aufarbeitung der Massepolymerisation umfasst das Aus-
- 10 tragen, Abkühlen und Granulieren der Polymerschmelze bei erhöhtem Druck und in Anwesenheit einer Flüssigkeit, insbesondere von Wasser, und ist in der deutschen Patentanmeldung DE-A-100 06 037 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren erzielt man Induktionszeiten, die
- 15 im für technische Anwendungen optimalen Bereich von einigen Sekunden bis wenige Minuten liegen. Gleichzeitig ist die dafür benötigte Katalysatormenge gering. Das erfindungsgemäß herstellbare Polyoxymethylen weist vorzugsweise eine zahlenmittlere Molmasse M_N von 5000 bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt von 10.000 bis
- 20 30.000 g/mol auf. Die gewichtsmittlere Molmasse beträgt bevorzugt 10.000 bis 300.000 g/mol, besonders bevorzugt 15.000 bis 250.000 g/mol. Der Polydispersitätsindex PDI (M_W/M_N) beträgt vorzugsweise 1,0 bis 10.

- 25 Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren der Formel I sind unempfindlich gegen in der Formaldehydquelle vorhandenes Wasser und können leicht und ohne wesentliche Aktivitätsinbußen rezykliert werden.
- 30 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiele

35

1. Herstellung der Katalysatoren

Die Herstellung der Katalysatoren erfolgte unter Schutzgas.

40 1.1 $[Pd(II)(cod)(THF)_x](SbF_6)_2$

- 20 mg (0,07 mmol) $PdCl_2(cod)$ wurden in 2 ml wasserfreiem THF suspendiert. Die Suspension wurde in eine Lösung aus 48 mg (0,14 mmol) $AgSbF_6$ in 2 ml wasserfreiem THF und 0,1 ml wasserfreiem Acetonitril suspendiert. Das Gemisch wurde 1 h im Dunkeln gerührt
- 45 und anschließend wurde ausgefallenes $AgCl$ abzentrifugiert. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man das Pro-

dukt als orange-gelbes Öl.

1.2 $[\text{Ir(III)Cp}^*\text{Cl}_2\text{Ir(III)Cp}^*\text{Cl}]\text{CF}_3\text{SO}_3$

5 Zu einer Lösung von 150 mg (0,188 mmol) $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ in 20 ml Dichlormethan gab man bei Raumtemperatur eine Lösung von 46 mg (0,207 mmol) Trimethylsilyltrifluormethansulfonat in 5 ml Dichlormethan. Nachdem man das Reaktionsgemisch 1 Tag gerührt hatte, wurde das Gemisch zur Trockene eingedampft und der gelbe
10 Rückstand mit Hexan gewaschen. Man erhielt das Produkt in einer Ausbeute von 161 mg (0,177 mmol; 94 % d.Th.) als gelbes Pulver.

2. Polymerisation

15 Die Polymerisationen erfolgten ohne Schutzgas.

2.1 Polymerisation mit $[\text{Ir(III)Cp}^*\text{Cl}_2\text{Ir(III)Cp}^*\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$

2.1.1 Herstellung der Katalysatorlösung

20

$[\text{Ir(III)Cp}^*\text{Cl}_2\text{Ir(III)Cp}^*\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ wird in den in den einzelnen Versuchen angegebenen Mengen in einem Schlenkkolben in 1 ml Dichlormethan gelöst. Diese Lösung wird für die Polymerisation bereitgehalten.

25

2.1.2 Polymerisation

6 ml flüssiges, destilliertes Trioxan wurden bei 80°C unter Rühren mit 1 ml der in 2.1.1 hergestellten Katalysatorlösung (Δ 7,7 μmol
30 Katalysator) versetzt. Die Zeit zwischen der Zugabe der Katalysatorlösung und der einsetzenden Trübung, d.h. die Induktionszeit, betrug 60 s. Nach 120 min wurde das entstandene Polymerisat abfiltriert, mit wenig Dichlormethan gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 4,48 g (68 % d.Th.) Das Polymerisat wies einen M_n
35 von 21.300 g/mol einen M_w von 69.800 g/mol und einen PDI von 3,27 auf.

2.1.3 Polymerisation unter Wiederverwendung der Katalysatorlösung aus 2.1.2

40

Das Polymerisat-Filtrat aus 2.1.2 wurde auf 1 ml Volumen mit Dichlormethan aufgefüllt und anstelle einer gemäß 2.1.1 hergestellten Katalysatorlösung nochmals zur Polymerisation, wie in 2.1.2 beschrieben, eingesetzt. Die Induktionszeit betrug 10 s.
45 Man erhielt das Polymerisat in einer Ausbeute von 80 %, mit einem M_n von 25.500 g/mol, einem M_w von 30.000 g/mol und einem PDI von 1,2.

2.1.4 Polymerisation in Gegenwart von Wasser

Eine mit Formalin gesättigte 40 bis 50 %ige Lösung von Trioxan in
5 Dichlorethan wurde mit 3 Vol.-% 1,3-Dioxepan gemischt. 6 ml dieser Lösung wurden bei 80 °C mit 6,3 mg (6,9 µmol) [Ir(III)Cp*Cl₂Ir(III)Cp*Cl]CF₃SO₃ in 1 ml Dichlormethan versetzt. Die Induktionszeit betrug 25 min. Nach 1 h wurden weitere 12 ml der Trioxanlösung hinzugefügt und das Gemisch wurde weitere 15 h
10 gerührt. Das entstandene Polymer wurde durch Filtration in einer Ausbeute von 10,3 g (76 % d.Th.) mit einem M_n von 6.200 g/mol, einem M_w von 15.000 g/mol und einem PDI von 2,41 gewonnen.

2.2 Polymerisation mit [Pd(II)(cod)(THF)_x](SbF₆)₂

15

Zu 6 ml der in 2.1.4 beschriebenen Trioxan-Lösung gab man bei 80°C unter Rühren eine Lösung von 0,025 mmol [Pd(II)(cod)(THF)_x](SbF₆)₂ in 1 ml Dichlorethan. Die Induktionszeit betrug 70 s. Nach 30 min fügte man weitere 6 ml der Trioxan-Lösung hinzu, wobei die Induk-
20 tionszeit diesmal 5 min betrug. Das entstandene Polymer wurde mittels Filtration in einer Ausbeute von 6,25 g (91 % d.Th.) mit einem M_n von 12.500 g/mol, einem M_w von 30.400 g/mol und einem PDI von 2,42 isoliert.

25 2.3 Vergleichsversuche: Polymerisation mit MoO₂(acac)₂

2.3.1 Polymerisation von wasserfreiem Trioxan

6 ml frisch destilliertes Trioxan wurden bei 80°C unter Rühren mit
30 einer Lösung von 3 mg (9,15 µmol) MoO₂(acac)₂ in 1 ml Dichlormethan versetzt. Die Zeit zwischen Zugabe der Katalysatorlösung und der einsetzenden Trübung, d.h. die Induktionszeit betrug 5,5 min. Nach 4 h wurde das Polymerisat abfiltriert, mit wenig Dichlormethan gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 6,2 g (94 %
35 d.Th.), der M_n betrug 11.500 g/mol, der M_w 28.400 g/mol und der PDI 2,48.

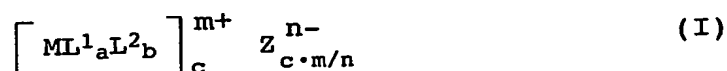
2.3.2 Polymerisation in Anwesenheit von Wasser

40 Zu 6 ml der in 2.1.4 beschriebenen Trioxan-Lösung gab man bei 80°C unter Rühren eine Lösung von 9,5 mg (29 µmol) MoO₂(acac)₂ in 1 ml Dichlormethan. Nach 2 h war noch keine Polymerisation eingetreten. Die Reaktion wurde abgebrochen.

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen durch Inkontaktbringen einer Formaldehydquelle mit einem Katalysator der Formel I



worin

M für ein Metall der Gruppe VIII steht;

L¹ für einen Liganden mit wenigstens einem π -Elektronenpaar steht;

L² jeweils unabhängig für Tetrahydrofuran oder einen durch Tetrahydrofuran verdrängbaren Liganden steht;

Z für ein Anion steht;

a für 1 oder 2 steht;

b für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht;

c für 1 oder 2 steht; und

m und n für ganze Zahlen von 1 bis 4 stehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei

M für Co, Rh, Ir, Ni, Pd oder Pt steht;

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei L¹ unter Olefinen, aromatischen Verbindungen, cyclisch konjugierten Carbanionen oder Carbokationen mit aromatischem Charakter sowie Allyl-anionen ausgewählt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei L¹ für ein Cyclopentadienyl-Anion der Formel C₅H_(5-u)R¹_u steht, worin

u für 0 bis 5 steht und

R¹ für Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, COOR², COR², CN oder NO₂ steht, und

R² für H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht.

5

5. Verfahren nach Anspruch 3, wobei L¹ für Cyclooctadien steht.

10

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei L² ausgewählt ist unter Tetrahydrofuran, Nitrilen, CO, Alkenen, Aminen, Ethern, Carbonsäureestern, Kohlensäureestern, Epoxiden, Halbacetalen, Acetalen und Nitroverbindungen.

15

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei L² ausgewählt ist unter Acetonitril, Tetrahydrofuran und CO.

20

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Z für ein Halogenid, Sulfonat der Formel OSO₂R, worin R für Alkyl, teilweise oder vollständig halogeniertes Alkyl oder Aryl steht, Carboxylat, komplexes Borat, komplexes Phosphat, komplexes Arsenat oder komplexes Antimonat steht, mit der Maßgabe, dass nicht alle Reste Z für Halogenid stehen.

25

9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei wenigstens ein Rest Z für ein Perfluoralkylsulfonat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat oder Hexafluoroantimonat steht.

30

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator ausgewählt ist unter

[Pd(II)(cod)(THF)_x](SbF₆)₂,

[Pd(II)(cod)(CH₃CN)_x](PF₆)₂ und

[Ir(III)Cp*Cl₂Ir(III)Cp*Cl]CF₃SO₃

worin

cod für Cyclooctadien,

THF für Tetrahydrofuran,

35

Cp* für Pentamethylcyclopentadienyl und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht.

40

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Formaldehydquelle um Formaldehyd, Trioxan oder Paraformaldehyd handelt.

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G2/08 C08G2/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C07F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 089 536 A (PALAZZOTTO MICHAEL C) 18 February 1992 (1992-02-18) column 17, line 19 column 11 -column 16	1-11
A	US 3 457 227 A (KENNEDY CARL D) 22 July 1969 (1969-07-22) cited in the application the whole document	1-11
A	DE 17 20 409 A (CELANESE CORP) 16 June 1971 (1971-06-16) the whole document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2003

Date of mailing of the international search report

29/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03746

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5089536	A	18-02-1992	AU 563548 B2	16-07-1987
			AU 2155283 A	31-05-1984
			CA 1308733 C	13-10-1992
			DE 3382711 D1	07-10-1993
			DE 3382711 T2	10-03-1994
			DE 3382815 D1	31-07-1997
			DE 3382815 T2	02-01-1998
			EP 0109851 A2	30-05-1984
			EP 0542716 A1	19-05-1993
			HK 1008027 A1	30-04-1999
			HK 1008032 A1	30-04-1999
			JP 1849169 C	07-06-1994
			JP 5059921 B	01-09-1993
			JP 59108003 A	22-06-1984
			US 5385954 A	31-01-1995
			US 5191101 A	02-03-1993
<hr/>				
US 3457227	A	22-07-1969	NONE	
<hr/>				
DE 1720409	A	16-06-1971	AT 276757 B	10-12-1969
			BE 703582 A	07-03-1968
			CH 492748 A	30-06-1970
			DE 1720409 A1	16-06-1971
			ES 344669 A1	16-10-1968
			FR 1536770 A	16-08-1968
			GB 1187233 A	08-04-1970
			IL 28509 A	26-05-1971
			LU 54309 A1	07-12-1967
			NL 6712302 A	18-03-1968
			SE 352645 B	08-01-1973
<hr/>				

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03746

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G2/08 C08G2/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C07F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 089 536 A (PALAZZOTTO MICHAEL C) 18. Februar 1992 (1992-02-18) Spalte 17, Zeile 19 Spalte 11 - Spalte 16	1-11
A	US 3 457 227 A (KENNEDY CARL D) 22. Juli 1969 (1969-07-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11
A	DE 17 20 409 A (CELANESE CORP) 16. Juni 1971 (1971-06-16) das ganze Dokument	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03746

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5089536	A	18-02-1992	AU 563548 B2 16-07-1987
		AU 2155283 A	31-05-1984
		CA 1308733 C	13-10-1992
		DE 3382711 D1	07-10-1993
		DE 3382711 T2	10-03-1994
		DE 3382815 D1	31-07-1997
		DE 3382815 T2	02-01-1998
		EP 0109851 A2	30-05-1984
		EP 0542716 A1	19-05-1993
		HK 1008027 A1	30-04-1999
		HK 1008032 A1	30-04-1999
		JP 1849169 C	07-06-1994
		JP 5059921 B	01-09-1993
		JP 59108003 A	22-06-1984
		US 5385954 A	31-01-1995
		US 5191101 A	02-03-1993
US 3457227	A	22-07-1969	KEINE
DE 1720409	A	16-06-1971	AT 276757 B 10-12-1969
		BE 703582 A	07-03-1968
		CH 492748 A	30-06-1970
		DE 1720409 A1	16-06-1971
		ES 344669 A1	16-10-1968
		FR 1536770 A	16-08-1968
		GB 1187233 A	08-04-1970
		IL 28509 A	26-05-1971
		LU 54309 A1	07-12-1967
		NL 6712302 A	18-03-1968
		SE 352645 B	08-01-1973